



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 154 705
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84115374.5

51 Int. Cl.⁴: C 25 D 21/12

22 Anmeldetag: 13.12.84

30 Priorität: 03.02.84 DE 3404267

71 Anmelder: SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT Berlin
und Bergkamen,
Müllerstrasse 170/178 Postfach 65 03 11,
D-1000 Berlin 65 (DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 18.09.85
Patentblatt 85/38

84 Benannte Vertragsstaaten: DE FR GB

72 Erfinder: Dahms, Wolfgang, Hermsdorferstrasse 53 A,
D-1000 Berlin 26 (DE)

54 Verfahren zur vollautomatischen Steuerung der galvanischen Abscheidung von Kupferüberzügen aus sauren Kupferbädern.

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur vollautomatischen Steuerung der galvanischen Abscheidung von Kupferüberzügen aus sauren Kupferbädern durch Messung der maximalen Stromdichte und kontinuierliche automatische Zudosierung von Glanzzusätzen bei Feststellung von Sollwert-Abweichungen, dadurch gekennzeichnet, daß die maximale Stromdichte mittels cyclischer Voltametrie gemessen und eventuelle Abweichungen vom Sollwert durch automatische Zudosierung mittels elektronischer Dosiereinrichtungen ausgeglichen werden.

Das Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung von Kupferüberzügen mit jeweils bestmöglichen physikalischen Eigenschaften unabhängig vom eingesetzten Anoden- oder Kathodenmaterial, vorzugsweise zur Verstärkung von Leiterbahnen auf gedruckten Schaltungen und zum Aufbau von Metallschichten auf Leitern oder Nichtleitern.

EP 0 154 705 A2

ACTORUM AG

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur vollautomatischen Steuerung der galvanischen Abscheidung von Kupferüberzügen aus sauren Kupferbädern gemäß Oberbegriff des Anspruchs 1.

- 5 Galvanische Bäder unterliegen während ihres Betriebes naturgemäß einem ständigen Verbrauch an ihren Bestandteilen, welche zum Erhalt gleicher Abscheidungsbedingungen und damit zur Erzielung der gewünschten Qualität der abzuschcheidenden Überzüge ständig zudosiert werden müssen. Dies erfordert eine
- 10 vorherige Feststellung der jeweiligen Konzentration an den einzelnen Bestandteilen um Unter- oder auch Überdosierungen zu vermeiden. Während die Feststellung der Metallionenkonzentration durch analytische Methoden und Leitfähigkeitsmessungen bereits befriedigend gelöst ist, besteht ein Grund-
- 15 bedürfnis, auch den Gehalt an solchen Bestandteilen zu überwachen und zu ergänzen, die als Glanzbildner bzw. Inhibitoren eine außerordentlich wichtige Funktion erfüllen.
- Auch diese Substanzen unterliegen während des Stromdurchlaufs
- 20 einem ständigen Verbrauch, dessen Überwachung mit besonderen Schwierigkeiten verbunden ist, da es sich überwiegend um Mischung mehrerer organischer Substanzen handelt, die in unterschiedlichen und zudem extrem niedrigen Konzentrationen vorliegen und je nach Konstitution verschiedenartig abgebaut bzw.
- 25 zersetzt werden.

- Es ist zwar bereits vorgeschlagen worden, den aktuellen Zustand mit analytischen Methoden zu ermitteln, wobei man sich der Auswertung von Tafel-Geraden oder der cyclischen Voltametrie (Plating and Surface Finishing 65 (1978) 5/ 60f und 69
- 30 (1982) 3/62f bediente. Eine Anwendung dierser Methoden wird auch bereits in der DE-OS 27 57 458 beschrieben, wobei jedoch diskontinuierlich gearbeitet wird und außerdem zusätzlich zwei Referenzelektrolyte eingesetzt werden müssen.

- 35 Eine kontinuierliche Arbeitsweise ist mit den bekannten Methoden nicht möglich.

Postanschrift: Schering Aktiengesellschaft, Postfach 65 03 11, D-1000 Berlin 65 • Für Besucher: Berlin-Wedding, Mülkenstraße 170-178 • Telegramme: Scheringchemie Berlin
Vorstand: Dr. Herbert Asmus, Dr. Christian Bruhn, Dr. Heinz Hanneke, Horst Kramp, Dr. Klaus Pohle, Dr. Horst Witzel • Vorsitzender des Aufsichtsrats: Hans-Jürgen Hamann
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen • Handelsregister: AG Charlottenburg 33 HRB 283 und AG Kamen HRB 3061 • Berliner Commerzbank AG, Berlin, Kontonr. 108700600, Bankleitzahl 100 400 00 • Berliner Handels- und Bankverein AG, Berlin, Kontonr. 70045224, Bankleitzahl 100 202 00 • Deutsche Bank Berlin AG, Kontonr. 2415008, Bankleitzahl 100 700 00 • Postscheckamt Berlin West, Kontonr. 11 75-101, Bankleitzahl 100 100 10

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zur vollautomatischen Steuerung der galvanischen Abscheidung von Kupferüberzügen mit bestmöglichen physikalischen Eigenschaften durch Einsatz eines Messverfahrens und kontinuierliche Zudosierung von verbrauchten Glanzzusätzen.

10 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch den in den Ansprüchen gekennzeichneten Gegenstand gelöst.
Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen beschrieben.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht in überraschender Weise die galvanische Abscheidung von Kupferüberzügen mit bestmöglichen physikalischen Eigenschaften und elektrischen Kenn-
daten unabhängig von Anoden- oder Kathoden-material. Von besonderem technischen Vorteil ist es hierbei, daß der laufende Wechsel der Kathodenart- und fläche ohne Einfluß auf die Qualität der Überzüge ist. Die Zudosierung der Glanzzusätze wird
20 mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens außerdem in technisch eleganter Weise vollautomatisch gelöst.

25 Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt mittels der cyclischen Voltametrie, bei der durch einen Funktionsgenerator das Potential zwischen einer Bezugselektrode, vorzugsweise Silber/Silberchlorid, und einer rotierenden Platin-Scheibenelektrode zwischen den Umkehrpunkten -0,2 V und +1,8 V mit einer Geschwindigkeit von 100 mV/sec. cyclisch verändert wird.

30 Im sauren galvanischen Kupferbad tritt als Sollwert ein Peak im Anodenbereich bei etwa +0,3 V gegen Silber/Silberchlorid auf, dessen Höhe von einem elektrischen Steuergerät überprüft wird und das gegebenenfalls entsprechende Dosierimpulse auf
35 eine Dosierpumpe mit den gewünschten Glanzbildnern überträgt. Während der Elektrolyse wird der Peak kleiner und wird durch Zudosierung der verbrauchten Glanzbildner wieder auf die

- Standhöhe gebracht.
- Das elektronische Steuergerät, ein Komparator, vergleicht die vom Verstärker, einem Potentiostaten, am Maximum erzeugte Spannung im Zeitraum von etwa zwei Zyklen, vorzugsweise 1 Minute.
- 5 Falls dann innerhalb dieser zwei Zyklen nicht kurzfristig die gewünschte Spannung mit der gewünschten Polarität auftritt, wird erfindungsgemäß ein Dosierimpuls für die Dosierpumpe ausgelöst.
- 10 Zur Stabilisierung des Systems wird eine Wartezeit von etwa 2 Minuten eingehalten, bevor eine weitere Messung durch Vergleich und gegebenenfalls bei Abweichung vom Sollwert eine erneute Zudosierung von Glanzbildnern erfolgt.
- 15 Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht eine bestmögliche gleichmäßige Kupferabscheidung. Bei konventionellen Verfahren übliche Störungen, die beim Wechseln der Kathodenart, wie beim sogenannten Panel- oder Pattern Plating, oder nach Arbeitspausen oder Säubern der Anoden auftreten, werden vermieden. Aufgrund der Schnelligkeit der elektronischen Informationsweitergabe werden Änderungen in der Zusammensetzung des Bades sofort erfaßt und ausgeglichen. Der Anteil an unbrauchbaren Platten, die zum Beispiel bei der Herstellung von gedruckten Schaltungen nach herkömmlichen Verfahren entsteht, wird hierdurch in
- 20 -
- 25 großem Maße vermindert.
- Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich an sich bekannte VA-Detectoren und VA-Scanner sowie übliche Geräte für die Polarographie und die Voltametrie in Kombination mit einem elektronischen Steuer- und Dosiergerät verwenden.
- 30
- Als saure Kupferbäder können alle Elektrolyte bekannter Zusammensetzung eingesetzt werden, die im allgemeinen folgende Grundzusammensetzung besitzen:
- 35

5	Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	50 - 250	g/Liter
	vorzugsweise	60 - 80	g/Liter
	Schwefelsäure	50 - 250	g/Liter
	vorzugsweise	180 - 250	g/Liter
	Natriumchlorid	0,05 - 0,25	g/Liter
	vorzugsweise	0,06 - 0,10	g/Liter

10 Anstelle von Kupfersulfat können zumindest teilweise auch andere Kupfersalze benutzt werden. Auch die Schwefelsäure kann teilweise oder ganz durch Fluoroborsäure oder andere Säuren ersetzt werden. Das Bad enthält außerdem übliche Glanzzusätze.

15 Die Arbeitsbedingungen des Kupferbades sind wie folgt:

pH-Wert: ≤ 1

Temperatur: $15-35^\circ\text{C}$, vorzugsweise 25°C

20 Stromdichte: 0,5 bis 8 A/dm², vorzugsweise 2 bis 4 A/dm²

Die Elektrolytbewegung erfolgt durch Einblasen von Luft.

Folgende Parameter können vorzugsweise zur erfindungsgemäßen Steuerung verwendet werden:

25 Erster Umkehrpunkt: -0,1V bis -0,4 V

Zweiter Umkehrpunkt: +1,6 V bis +2,0 V

Bezogen jeweils auf eine Silber/Silberchloridelektrode.

30 Geschwindigkeit der Potentialänderung: 10 bis 1000 mV/s,
vorzugsweise 100 mV/s.

Maximum des Peaks: $+ 0,335 \text{ V} \pm 0,07 \text{ V}$.

35 Es wird einfacher Gleichstrom verwendet, ein Strom von $4 \times 10^{-4} \text{ A}$ wird zu 1 V verstärkt und ausgewertet.

Die Arbeitselektrode und die Gegenelektrode bestehen zweckmäßigerweise aus Platin oder einer Platinlegierung. Die Gegenelektrode kann auch aus Kupfer oder einer Kupferlegierung bestehen. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Arbeitselektrode beträgt 500 bis 3000 U/Min, vorzugsweise 2500 U/min. Der Durchmesser des Platinkerns beträgt etwa 3 mm.

Die nachstehend beschriebenen Figuren und die Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

Ein Blockschaltbild des erfindungsgemäß zu verwendenden Komparators ist aus Figur 1 ersichtlich.

Hierin bedeuten:

- 1 Komparator
- 2 Timer 1 (40-90 s)
- 3 Timer 2 (30 s)
- 4 Timer 3 (1,5 s)
- 5 Timer 4 (2 min)
- 6 Dosierpumpe A
- 7 Dosierpumpe B
- 8 Scanner S

So lange die Spannung $-U_{\text{ein}}/U_{\text{ref}}$ ist, entsteht mit jedem Durchlauf der Dreiecksspannung ein Impuls, der den Timer T 1 zurücksetzt.

Wenn die Spannung $-U_{\text{ein}}/U_{\text{ref}}$ ist, entfallen diese Impulse. Der Timer T 1 läuft ab und startet die Timer T 2 und T 3 für die Dosierung mit den entsprechenden Dosierzeiten.

Der Komparator ist mit zwei verschiedenen Dosierzeiten ausgerüstet, damit verschiedenartige Dosierpumpen A und B angeschlossen werden können. Mittels des Schalters S wird die Dosierzeit gewählt. Nach Ablauf der gewählten Dosierzeit wird der Timer T 4 gestartet. Dieser verhindert - zur Stabilisierung des Dosiersystems - weitere Dosierungen für die Zeit T 4, wie

dies aus Figur 2 ersichtlich ist.

Figur 2 zeigt eine Meßanordnung mit folgenden Bedeutungen:

5

- 1 Funktionsgenerator (VA Scanner 612)
- 2 Potentiostat (VA Detector 611)
- 3 Komparator
- 4 Dosierpumpe

10

- 5 Elektronische Zelle mit a) Arbeitselektrode
b) Gegenelektrode
c) Bezugselektrode

15

Figur 3 zeigt eine weitere Meßanordnung unter Verwendung des Komparators aus Figur 1, wobei ein Teil des Glanzzusatzes über einen Amperestundenzähler zudosiert wird.

20

- Hierin bedeuten:
- 1 Funktionsgenerator
 - 2 Potentiostat
 - 3 Komparator
 - 4 Dosierpumpe I
 - 5 Dosierpumpe II
 - 6 Amperestundenzähler
 - 7 Elektronische Zelle mit a) Arbeitslektrode
b) Gegenelektrode
c) Bezugselektrode

25

30

Figur 4 zeigt das Blockschaltbild eines weiteren erfindungsgemäß zu verwendenden Komparators, hier ein Zweistufen-Komparator.

- Hierin bedeuten:
- 1 Komparatoren
 - 2 Timer 1
 - 3 Timer 2
 - 4 Timer 3
 - 5 Timer 4
 - 6 Dosierpumpe A
 - 7 Dosierpumpe B
 - 8 Schalter S

35

Es werden zwei Referenzspannungen vorgegeben, wobei
/ $U_{\text{ref 1}}$ / $U_{\text{ref 2}}$ / ist. Wird $U_{\text{ref 1}}$ unterschritten, so wird
die Dosierpumpe 1 angesteuert. Wird dagegen $U_{\text{ref 2}}$ über-
5 schritten, so wird die Dosierpumpe 2 angesteuert, so daß zwei
Glanzbildner zudosiert werden können. Siehe hierzu auch die
Figur 5.

Figur 5 zeigt eine Meßanordnung mit folgenden Bedeutungen:

- 10
- 1 Funktionsgenerator
 - 2 Potentiostat
 - 3 Zweistufenkomparator
 - 4 Dosierpumpe I
 - 15 5 Dosierpumpe II
 - 6 Elektronische Zelle mit a) Arbeitselektrode
b) Gegenelektrode
c) Bezugselektrode

20 Figur 6 zeigt schließlich die Meßzelle in Seitenansicht.

- Hierin bedeuten:
- 1 Behälter mit Ablauf und Zusp eisung
 - 2 rotierende Scheibenelektrode
 - 25 3 Gegenelektrode (Platin)
 - 4 Bezugselektrode (Silber/Silberchlorid)

In einigen Fällen kann es sich als zweckmäßig erweisen, die
erfindungsgemä ße Messung in einem kontinuierlich verdünnten
30 Zustand vorzunehmen, wobei bis zu einer Verdünnung von 1 + 9
mit Wasser, darüber hinaus bis zu Verdünnungen von 1 + 999 mit
- zusatzfreiem Kupferelektrolyten, verdünnter Schwefelsäure oder
wä ßrigen Alkali- oder Erdalkalisalzlösungen verdünnt werden
kann.

35

- f -

BEISPIEL 1

Einem Kupferbad der Zusammensetzung
80 g/l Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$)
180 g/l Schwefelsäure (konz.)
0,08 g/l Natriumchlorid
wurden 10 ml/l eines üblichen Glanzbildners auf Basis von
Disulfid / Polyglykol
zugemischt. Als Anoden wurden Kupferkugeln mit einem Durch-
messer von 12 mm gewählt, die 0,04 % Phosphor enthalten und
sich in Titankörben befanden.

Das Bad wurde jeweils 2 Ah/l betrieben und mit einer Dosierung
von 3 kg des genannten Glanzbildners für 10000 Ah nach konven-
tioneller Methode dosiert. Nach 10 Ah/l wurden die Anoden zum
Reinigen aus dem Elektrolyten entnommen. Danach wurde in glei-
cher Weise durchgearbeitet.

Als Parameter zur Beurteilung wurde das optische Aussehen, die
Bruchelongation, die Gleichmäßigkeit der Abscheidung im Bohr-
loch und die Grenzstromdichte gewählt.

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle aufgeführt:

Alter Ah/l	Aussehen	Bruchelongation %	Gleichm. im Bohrloch	Grenzstrom A/dm ²
25	0 matt	5	schlecht	6,0
	2 gut	18	ausreichend	5,5
	4 matt	24	gut	4,5
	6 gut	20	gut	5,5
30	8 gut	20	gut	6,0
	10 gut	22	gut	6,0
Reinigung				
	12 matt	7	schlecht	6,0
	14 gut	17	ausreichend	5,5
35	16 matt	25	gut	4,5
	18 gut	20	gut	5,5
	20 gut	21	gut	6,0

Postanschrift: Schering Aktiengesellschaft, Postfach 65 03 11, D-1000 Berlin 65 - Für Bestellen: Berlin-Wedding, W. Endstraße 170-175 - Telegramme: Scheringchemie Berlin
Vorstand: Dr. Herbert Asmus, Dr. Christian Bruhn, Dr. Heinz Farnse, Horst Krampe, Dr. Klaus Pöhl, Dr. Horst Witze, Vorsitzender des Aufsichtsrats: Hans Jürgen Wamann
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen - Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 und AG Kamen HRB 106 - Berliner Handelsbank AG, Berlin - Kontokorrent:
102 700 690, Bankverzug: 100 400 00 - Berliner Handels- und Finanzbank, Berlin - Kontokorrent: 100 452 24, Bankverzug: 100 252 00 - Deutsche Bank Berlin AG - Kontokorrent:
24 290 00, Bankverzug: 100 720 00 - Postsparkasse Berlin West, Konto-Nr. 11 75-101, Bankverzug: 100 100 10

- 9 -

- 5 Der Versuch wurde mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wiederholt. Die Höhe des Peaks wurde mit +350 mV festgelegt. Die Dosierung stellte sich jetzt automatisch ein und betrug schließlich 3,3 kg/10000 Ah. Nach der Reinigung wurden die spontanen Schwankungen im Elektrolyt ebenfalls ausgeglichen. Das Ergebnis zeigt folgende Tabelle:

	Alter Ah/l	Aussehen	Bruchelongation %	Gleichm. im Bohrloch	Grenzstrom A/dm ²
10	0	matt	5	schlecht	6,0
	2	gut	18	ausreichend	5,5
	4	gut	22	gut	6,0
	6	gut	22	gut	6,0
	8	gut	22	gut	6,0
15	10	gut	22	gut	6,0
	Reinigung				
	12	gut	17	ausreichend	5,5
	14	gut	22	gut	6,0
	16	gut	23	gut	6,0
20	18	gut	22	gut	6,0
	20	gut	23	gut	6,0

- 25 Die Ergebnisse zeigen, daß durch das erfindungsgemäße Verfahren eine wesentlich gleichmäßigere Produktionsqualität erzielt wird. Ein Ausschuß entfällt. Es wurde die Meßordnung gemäß Figur 2 gewählt.

30

35

BEISPIEL 2

Einem Kupferbad der Zusammensetzung

200 g/l Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$)

60 g/l Schwefelsäure (konz.)

5 0,1 g/l Natriumchlorid

wurden

0,5 ml/l eines üblichen Glanzbildners auf Basis von Disulfid/
Polyglykol und 0,5 ml/l eines üblichen Glanzbildners auf Basis

10 von Safraninfarbstoffen zugesetzt. Als Anoden werden übliche
Knüppelanoden eingesetzt, die mit 0,04 % Phosphor legiert werden.

15 Zunächst wurde der Elektrolyt nach konventioneller Methode
mit jeweils 0,5 kg/10 kWh der Glanzzusätze dosiert. Nach einer
Standzeit von 56 Stunden wurde wieder angefahren. Beurteilt
wurde das optische Aussehen, die Einebnung und die Grenzstrom-
dichte.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

20	Alter Ah/l	Aussehen	Einebnung %	Grenzstromdichte A/dm ²
	0	gut	60	10
	2	gut	60	10
25	Standzeit 56 h	leicht ver- schleiert	40	6
	4	fast gut	50	8
	6	gut	60	10
30				

Der Versuch wurde mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wieder-
holt. Das Bad wurde kontinuierlich mit Wasser im Verhältnis
1+9 verdünnt und nach der Meßanordnung gemäß Figur 5 dosiert.
In Dosierpumpe I kam der erstgenannte, in Dosierpumpe II der
35 zweitgenannte Glanzzusatz zur Anwendung. Die Höhe der ersten
Referenzspannung wurde auf +1500 mV eingestellt, die zweite
auf 1700 mV.

Die Dosierung stellte sich zu Anfang auf etwa 0,5 kg/10 kAh ein. Nach einer Standzeit von 56 Stunden signalisierte die erfindungsgemäße voltametrische Überwachungsmethode einen Man-
5 gel an den beiden Glanzbildnern. Es wurden etwa 0,2 ml/l des zweiten Glanzbildners und 0,1 ml/l des ersten Glanzbildners automatisch dosiert. Erst dann pendelte sich die Dosierung auf etwa 0,5 kg/ 10 kAh ein. Die Ergebnisse zeigt folgende Tabelle:

10	Alter Ah/l	Aussehen	Einebnung %	Grenzstromdichte A/dm ²
	0	gut	60	10
	2	gut	60	10
15	Standzeit 56 h			
		gut	60	10
	4	gut	60	10
	6	gut	60	10

20 Eine Verbesserung im Aussehen, in der Einebnung und in der Höhe der Grenzstromdichte wird durch das erfindungsgemäße Verfahren veranlaßt.

25

30

35

5

10

25

35

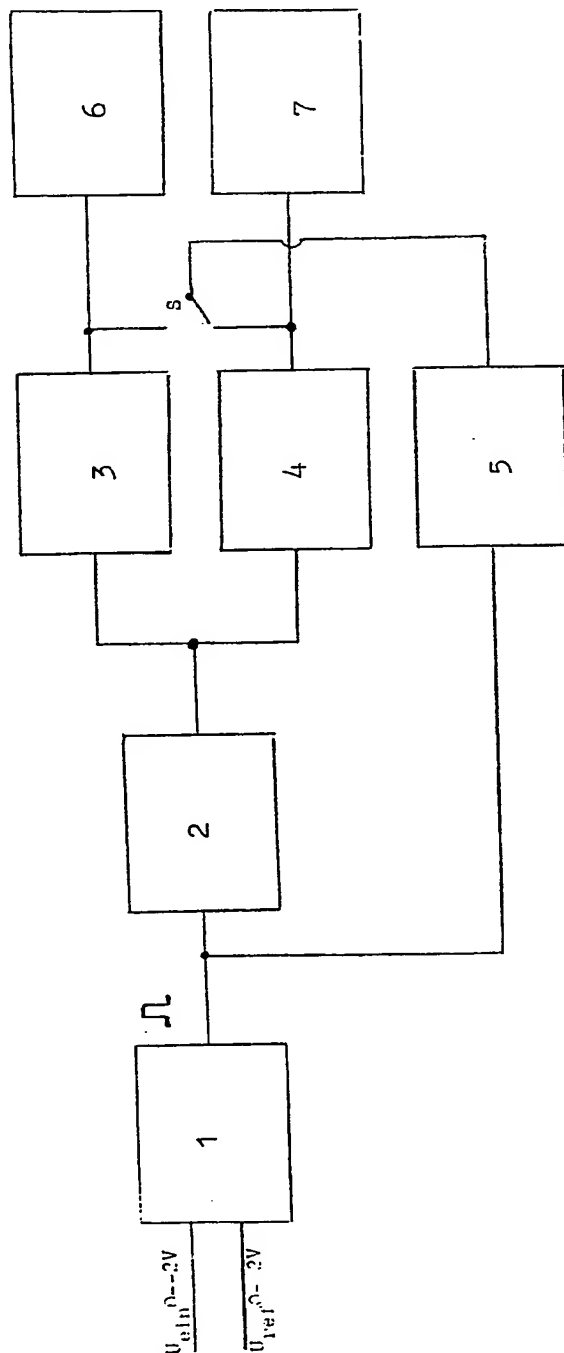
P A T E N T A N S P R Ü C H E

- 5 1. Verfahren zur vollautomatischen Steuerung der galvanischen
Abscheidung von Kupferüberzügen aus sauren Kupferbädern
durch Messung der maximalen Stromdichte und kontinuierliche
automatische Zudosierung von Glanzzusätzen bei Feststellung
von Sollwert-Abweichungen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die maximale Stromdichte mittels
10 cyclischer Voltametrie gemessen und eventuelle Abweichungen vom Sollwert durch automatische Zudosierung mittels elektronischer Dosiereinrichtungen ausgeglichen werden.
- 15 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Messung ein Funktionsgenerator verwendet wird, der das Potential zwischen einer Bezugselektrode, vorzugsweise Silber/Silberchlorid, und einer rotierenden Platin-Scheibenelektrode zwischen den Umkehrpunkten $-0,2\text{V}$ und $+1,8\text{V}$
20 mit einer Geschwindigkeit von 100 mV/sec. cyclisch verändert.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Sollwert $+0,3\text{V}$ gegen Silber/Silberchlorid beträgt.
- 25 4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Sollwert von einem elektronischen Steuergerät überprüft wird, das bei festgestellten Abweichungen Dosierimpulse auf eine Dosierpumpe überträgt und diese in Tätigkeit
30 setzt.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das elektronische Steuergerät einen Komparator darstellt, der die von einem Potentiostaten am Maximum erzeugte Spannung im Zeitraum von etwa zwei Zyklen, vorzugsweise 1 Minute, miteinander vergleicht.
- 35

-2-

- 5
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nach erfolgter Zudosierung eine Wartezeit von etwa 2 Minuten zur Stabilisierung des Systems eingehalten wird, bevor eine weitere Messung erfolgt.
- 10
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß saure Kupferüberzüge vom pH-Wert ≤ 1 eingesetzt werden.
- 15
8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Glanzzusätze übliche Glanzbildner verwendet werden.
- 20
9. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 8 zur Herstellung von Kupferüberzügen mit jeweils bestmöglichen physikalischen Eigenschaften unabhängig vom eingesetzten Anoden- oder Kathodenmaterial, vorzugsweise zur Verstärkung von Leiterbahnen auf gedruckten Schaltungen und zum Aufbau von Metallschichten auf Leitern oder Nichtleitern.
- 25
- 30
- 35

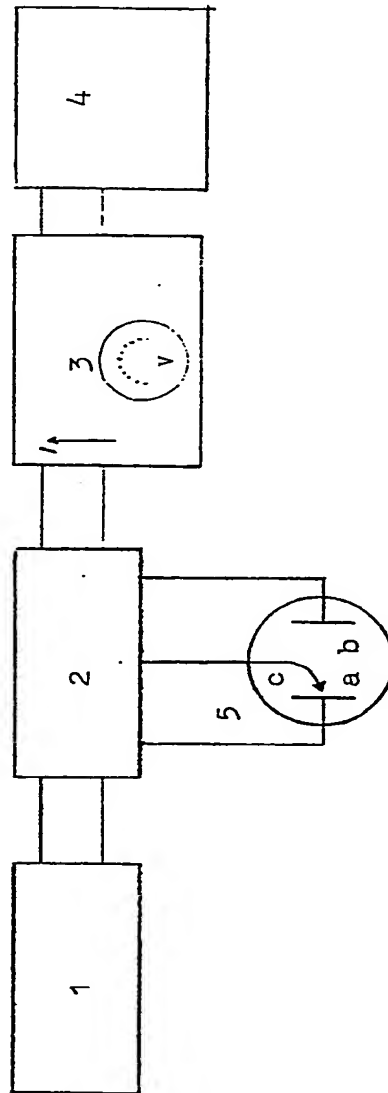
1/6



Figur 1

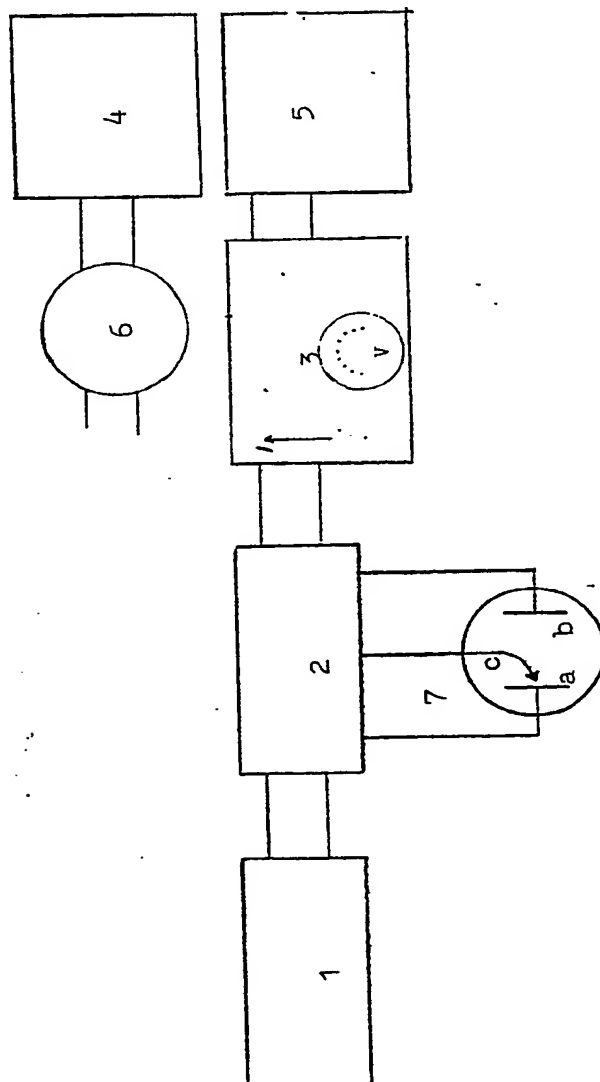
Postanschrift: Schering Aktiengesellschaft, Postfach 85 03 11, D-1000 Berlin 65 - Für Besucher: Berlin-Wedding, Müllerstraße 170/178. Telegrame: Scheringpharma Berlin.
Vorstand: Dr. Herbert Asmus, Dr. Christian Brunn, Dr. Heinz Hähnel, Horst Kramp, Dr. Klaus Pöppe, Dr. Horst Witzel. Korrespondenz des Aufsichtsrats: Hans-Jürgen Humann.
Stz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen. Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 383 und AG Kamen HRB 1061. Berliner Commanditbank AG, Berlin, Handelsnr. 102790560, Bankleitzahl 100 450 100. Berliner Bundes- und Frankfurter Bank, Berlin, Kontonr. 70045224, Bankleitzahl 100 202 100. Deutsche Bank Berlin AG, Kontonr. 2415068, Bankleitzahl 100 750 000. Postbank Berlin West, Kontonr. 11 75101, Bankleitzahl 100 100 100.

2/6



Figur 2

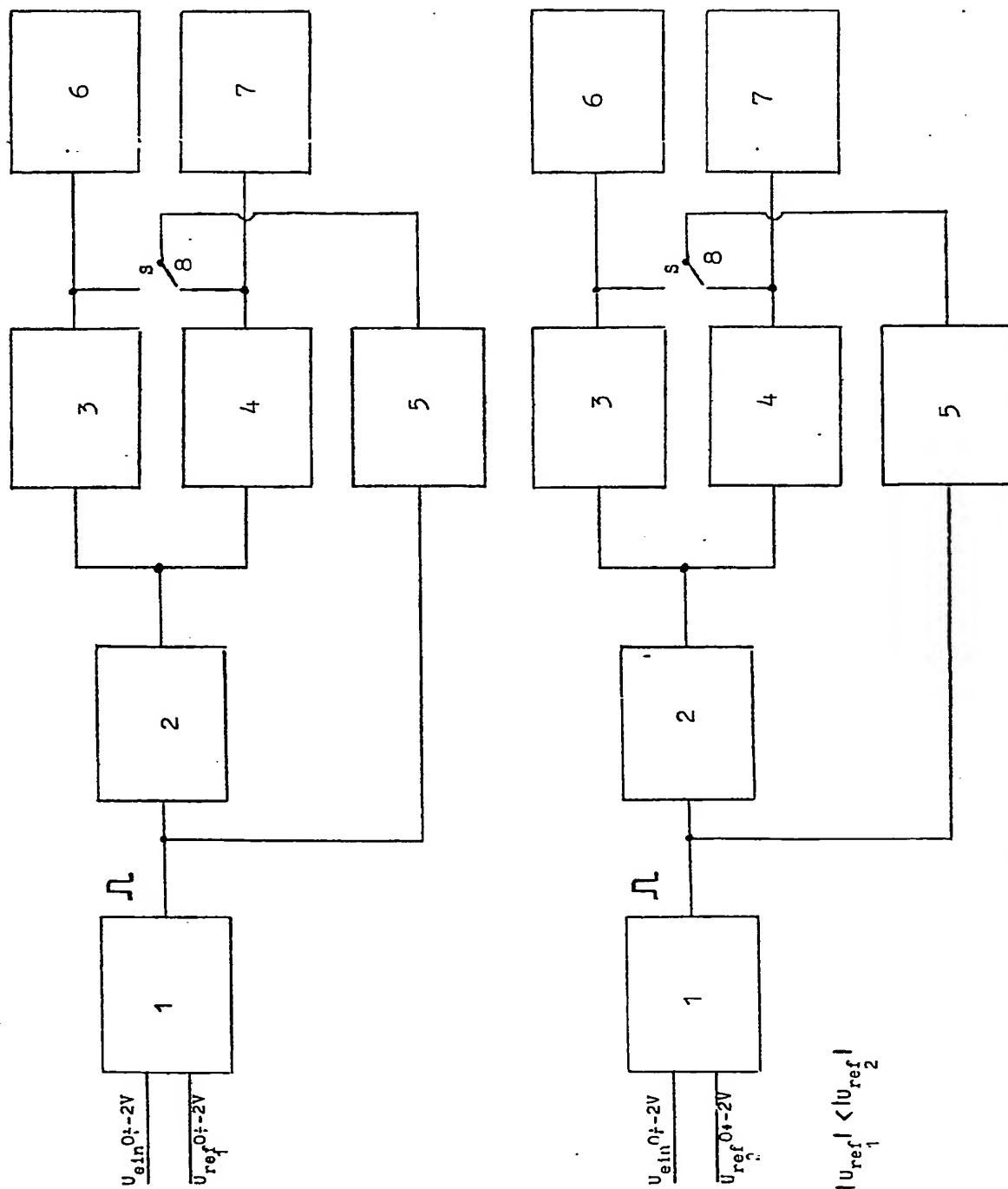
3/6



Figur 3

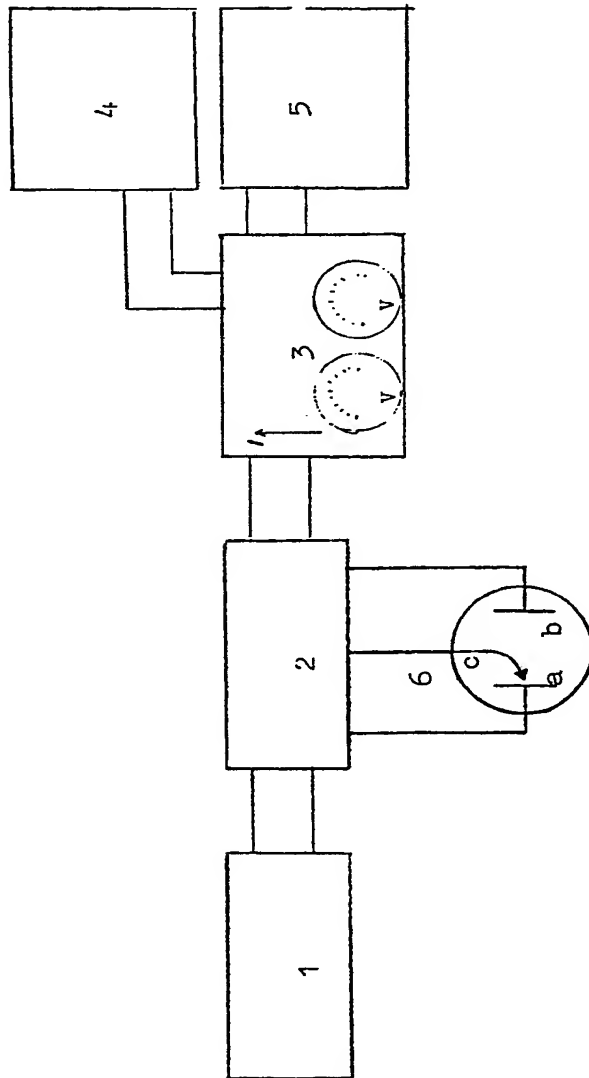
Postanschrift: Schering Aktiengesellschaft, Postfach 65 03 11, D-1000 Berlin 65 - Für Besucher: Berlin-Wedding, Müllerstraße 170-172. Telegramme: Scheringchemie Berlin.
Vorstand: Dr. Herbert Altmann, Dr. Christian Bruhn, Dr. Heinz Hantsche, Horst Kramp, Dr. Klaus Pante, Dr. Horst Nitzel. Vorsitzender des Aufsichtsrats: Hans-Jürgen Wittenberg.
Stellvertretender Vorsitzender: Dr. Hans-Jürgen Wittenberg. AG Charlottenburg 93 HRB 263 und AG Kamen HRB 2061. Berliner Commercialbank AG, Berlin - Hauptstadt:
100 000 000. Bank für Sozialwesen AG, Berlin - Hauptstadt: 100 000 000. Bank für Sozialwesen AG, Berlin - Hauptstadt: 100 000 000. Bank für Sozialwesen AG, Berlin - Hauptstadt: 100 000 000.
24 350 000. Bank für Sozialwesen AG, Berlin - Hauptstadt: 100 000 000. Bank für Sozialwesen AG, Berlin - Hauptstadt: 100 000 000.

4/6



Postanschrift: Schering Aktiengesellschaft, Postfach 85 03 11, D-1000 Berlin 65 • Für Besucher: Berlin/Wieding, Müllerstraße 170-173 • Telegrame: Scheringchemie Berlin
Vorstand: Dr. Herbert Asmus, Dr. Christian Brunn, Dr. Heinz Hanneke, Horst Krimp, Dr. Klaus Pöhl, Dr. Horst Witzel • Vorsitzender des Aufsichtsrats: Hans-Jürgen Hamann
Sitz der Gesellschaft: Berlin, 100 Bergstrasse • Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 und AG Fama HBB 006 • Berliner Commercialbank AG, Berlin, Konto-Nr.
108776600, Bankleitzahl 100 700 00 • Berliner Handels- und Frankfurter Bank, Berlin, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzahl 100 700 00 • Deutsche Bank Berlin AG, Konto-Nr.
2415768, Bankleitzahl 100 700 00 • Postsparkasse Berlin/West, Konto-Nr. 11 75-101, Bankleitzahl 100 100 10

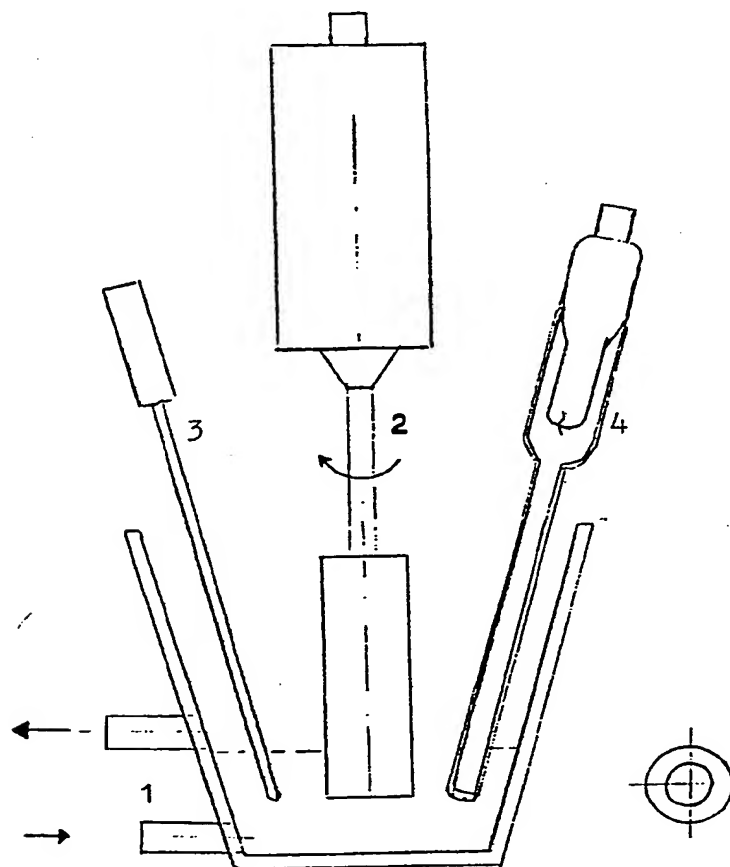
5/6



FIGUR 5

Postanschrift: Schering Aktiengesellschaft, Postfach 65 03 11, D-1000 Berlin 65 • Für Besucher: Berlin-Weißhof, Müllerstraße 170-176 • Telekomm. Superhochfrequenz Berlin
Vorstand: Dr. Herbert Asmus, Dr. Christian Bruns, Dr. Heinz Hanneke, Horst Kramp, Dr. Klaus Pönte, Dr. Horst Witzel • Vorsitzender des Aufsichtsrats: Hann-Jürgen Hummel
Sitz der Jenseits: Berlin und Bergkamen • Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 und AG Kamen HRB 616 • Berliner Commerzbank AG Berlin-Konting.
108 772 600 Bankleitzahl 100 400 00 • Berliner Handels- und Bankverein Bank Berlin-Konting. Nr. 700 452 34 Bankleitzahl 100 200 00 • Deutsche Bank Berlin AG Konting.
24 155 19 Bankleitzahl 100 750 00 • Postfach Berlin West-Konting. Nr. 11 75-101 Bankleitzahl 100 100 10

6/6



Figur 6

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

O 154 705
A3

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **84115374.5**

51 Int. Cl.: **C 25 D 21/12**

22 Anmeldetag: **13.12.84**

30 Priorität: **03.02.84 DE 3404267**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: **18.09.85**
Patentblatt 85/38

84 Benannte Vertragsstaaten: **DE FR GB**

88 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: **12.11.86 Patentblatt 86/46**

71 Anmelder: **SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT Berlin**
und Bergkamen,
Müllerstrasse 170/178 Postfach 65 03 11,
D-1000 Berlin 65 (DE)

72 Erfinder: **Dahms, Wolfgang, Hermsdorferstrasse 53 A,**
D-1000 Berlin 26 (DE)

54 **Verfahren zur vollautomatischen Steuerung der galvanischen Abscheidung von Kupferüberzügen aus sauren Kupferbädern.**

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur vollautomatischen Steuerung der galvanischen Abscheidung von Kupferüberzügen aus sauren Kupferbädern durch Messung der maximalen Stromdichte und kontinuierliche automatische Zudosierung von Glanzzusätzen bei Feststellung von Sollwert-Abweichungen, dadurch gekennzeichnet, daß die maximale Stromdichte mittels cyclischer Voltametrie gemessen und eventuelle Abweichungen vom Sollwert durch automatische Zudosierung mittels elektronischer Dosiereinrichtungen ausgeglichen werden.

Das Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung von Kupferüberzügen mit jeweils bestmöglichen physikalischen Eigenschaften unabhängig vom eingesetzten Anoden- oder Kathodenmaterial, vorzugsweise zur Verstärkung von Leiterbahnen auf gedruckten Schaltungen und zum Aufbau von Metallschichten auf Leitern oder Nichtleitern.

EP 0 154 705 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0154705

Nummer der Anmeldung

EP 84 11 5374

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X,D	PLATING AND SURFACE FINISHING, März 1982, Seiten 62-66; R. HAAK et al.: "Cyclic voltammetric stripping analysis of acid copper sulfate plating baths"	1,5,7, 8,9	C 25 D 21/12
X,D	--- DE-A-2 757 458 (ROCKWELL INTERNATIONAL CORP.) * Seite 7, Zeilen 21-31 *	1,5,7, 8,9	
A	--- DE-A-1 933 262 (FERNSTEUERGERÄTE ZACHARIA OELSCH MEIER) -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 25 D G 01 N
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 12-08-1986	Prüfer NGUYEN THE NGHIEP
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein- stimmendes Dokument			

EPA Form 1503 03/82